

山形県日本海沿岸地域における降水中の酸性降下物の実態

上木勝司・飯田俊彰*・上木厚子・石田朋靖**・

塚原初男***・桑原英夫*

(山形大学農学部応用微生物学研究室・*農業水利学研究室・

農業造構学研究室・*附属演習林)

(平成元年9月1日受理)

Acid precipitates in the rainfall and snowfall in the district along
the shore of the Japan Sea in Yamagata Prefecture

Katsuji UEKI, Toshiaki IIDA*, Atsuko UEKI, Tomoyasu ISHIDA**,
Hatsuo TSUKAHARA*** and Hideo KUWAHARA*

Laboratory of Applied Microbiology, *Laboratory of Irrigation and Drainage,

Laboratory of Soil Mechanics, *University Forests

Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka 997, Japan

(Received September 1, 1989)

Summary

In the present study, acid precipitates in the rainfall and snowfall in the district along the shore of the Japan Sea in Yamagata Prefecture were analyzed.

In 36 precipitations sampled from January in 1988 to July in 1989, only one rainfall showed the pH value over 5.6. This indicates that both acid rain and acid snow fall in this district with considerable frequency.

In the rainfalls, the ratio of the SO_4^{2-} concentration to the Cl^- concentration and the ratio of the NO_3^- concentration to the total anion concentration were higher than in the snowfalls. The electrical conductivity of precipitations highly interrelated to the concentrations of Cl^- and SO_4^{2-} .

Anion concentrations in the snowfall closely interrelated to each other. But in the rainfall, the Cl^- concentration did not show the close interrelation to the SO_4^{2-} concentration and the Cl^- concentration did not interrelate to the NO_3^- concentration.

These results indicate that anion contents in the snowfalls differ from those in the rainfalls.

I. は じ め に

大気中に存在する様々な酸性物質が降水などとともに地表面に降下し、生態系に影響を与える、いわゆる酸性雨問題が、地球上の広範な地域で顕在化し問題となっている。酸性雨の原因となる大気中の汚染物質は、発生源から数百 km も離れたところまで長距離輸送されることが知られている。特に北欧諸国やカナダなどでは、酸性降下物が原因と考えられる森林の荒廃や、湖沼の酸性化

の例が数多く報告されている^{1,2)}。

わが国における酸性降下物による汚染は、今のところ北欧や北米ほどには顕在化しておらず、関東地方などの一部でその影響が指摘されているものの、その実態はまだ明確には把握されていない。わが国における酸性降下物に関する研究の歴史は浅く、酸性物質降下の実態把握が当面の急務となっている。

わが国の酸性降下物の観測は大都市における環境問題等との関係で、これまでは主に太平洋岸の大都市近辺を

中心に行われてきた。全国規模では、1988年度ようやく環境庁の指導で全国的な観測ネットが設けられ、観測体制が拡がりつつあるという現状である。山形県内では、山形県環境保健部による観測が1987年度から行われている³⁾。

一般に酸性物質の降下は、降水とともに降下する湿性のものと、これ以外の乾性のものに大別される。本研究は、観測体制が不十分であった東北地域日本海沿岸部のなかでも、とりわけ観測の空白地帯であった山形県日本海沿岸地域における、酸性物質の湿性降下の実態を把握することを目的として行ったものである。

Ⅱ. 降水の採取と分析方法

1) 観測地点の位置と立地条件

山形県日本海沿岸部には、約 150 km² にわたる庄内平野が広がり、その周囲は烏海山、月山の2つの2000メートル級の峰とそれに連なる山岳に囲まれている。年間を通じて西風が卓越し、特に冬期間は日本海を越えてきた北西季節風を受けることになり、わが国でも有数の豪雪地帯となっている。

降水の採取は、山形県東田川郡朝日村内にある山形大学農学部附属上名川演習林内の2点、鶴岡市内の山形大学構内の1点の、計3点において行った。近隣 30 km 以内には、石油化学工場、火力発電所等の一般に言われているような汚染の大型発生源はない。演習林内の試料採取点は、小荒沢付近の12林班わ小班地域内と、早田川右岸の7林班わ小班地域内である。ここではこれらをそれぞれ、小荒沢地点、7ね地点と呼ぶ。標高はそれぞれ約 270 m、約 280 m で、海岸から直線距離でいずれも約 25 km に位置する。小荒沢地点は樹齢68年のスギ林内であり、一方7ね地点はスギ幼齢林内で冬期間は積雪のため雪原となる。大学構内（標高約 16 m）での試料採取は、地面からの高さが 12.6 m の校舎の屋上で行った。海岸からの直線距離は約 8 km である。

2) 降水の採取

降雪は、ひと雪で積もった新雪を採取した。降雨は、降雨開始時にビニール袋を開いて雨を採取し、降雨終了時に回収した。原則として、一続きの降雨を分別せずにまとめて全部採取した。人手に頼る観測体制のため、全ての降雨、降雪について採取することはできなかったが、降雪については1988年1月13日から1988年11月15日までの間に15回、降雨については1988年8月6日から1989年7月11日までの間に21回採取した。

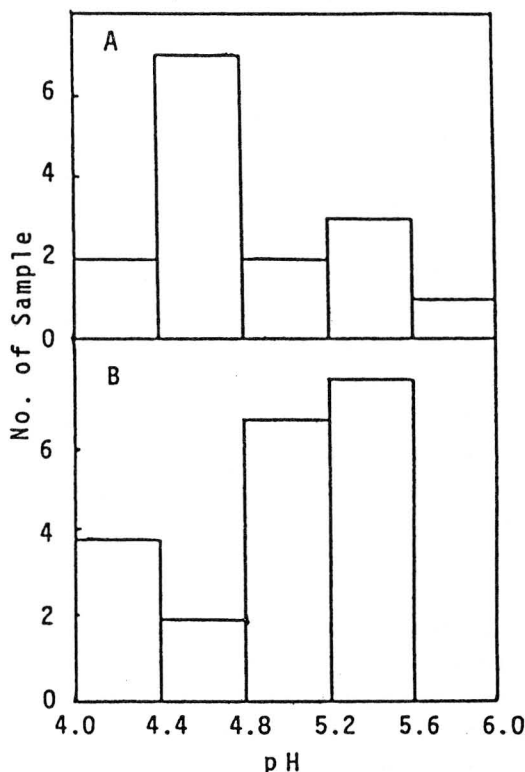
3) 分析方法

採取した降雪、降雨の分析は、採取後直ちに行うか、あるいは-20℃で冷凍保存後に行った。pH は日立—堀場 pH メーター (M-8 型) で測定した。電気伝導度は堀場製作所製 DS-7 形導電率計によって測定し、水温25℃における値に換算した。陰イオンは日立 L-3700 型伝導度検出器を備えた日立高速液体クロマトグラフ655型によって測定した。カラムは日立 2710-SA-IC を用いた。

Ⅲ. 結 果

1) pH, 電気伝導度, 陰イオン成分の測定結果

図—1 は、1988年1月13日から同年11月15日までの間の降雪15サンプル、1988年8月6日から1989年7月11日までの間の降雨21サンプルの、合計36サンプルについて、その pH の値をヒストグラムに表わしたものである。降雪の pH は4.32~5.86の範囲で、最も頻度の高い階級は pH 4.4~4.8であった。降雨の pH は4.21~5.53の範囲で、pH 5.2~5.6が最も多かった。降雨では pH



図—1. 降雪及び降雨の pH.

A : 降雪, B : 降雨

4.0~4.4 にも分布の山があるが、その値はいずれも1989年の梅雨期に採取した試料のものであった。この点は降水成分の季節変化との関連で興味深い結果であるが、降水成分の季節変化については今後さらにデータを蓄積し、解析したい。一般に、pH 5.6 未満の降雨が酸性雨と呼ばれているが、本研究における降雪、降雨では pH 5.6 以上のものは36例中 1 例しかなかった。降雪と降雨とで pH の分布を比較すると、降雪の方が降雨よりも pH が低いものが多い傾向が認められ、pH の値の中央値は降雪では4.67、降雨では5.08であった。

電気伝導度は、サンプルの量が少なくて測定できないものがあったため、降雪で13サンプル、降雨で18サンプルについて測定した。降雪では $10 \sim 115 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、降雨では $3.53 \sim 83.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ の値が各々得られた。降雪、降雨それぞれについて、測定された最高値、最低値及び中央値を表—1 に示した。

陰イオンとしては、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の3種が検出され、他は検出されなかった。各陰イオン濃度の最高値及び中央値を表—1 に示した。これらの各成分の濃度について、降雪と降雨とで比較すると、 Cl^- と SO_4^{2-} については降雪の方が濃度が高いものがある傾向が認められ、一方、降雨については NO_3^- 濃度が高いものがある傾向が認められた。

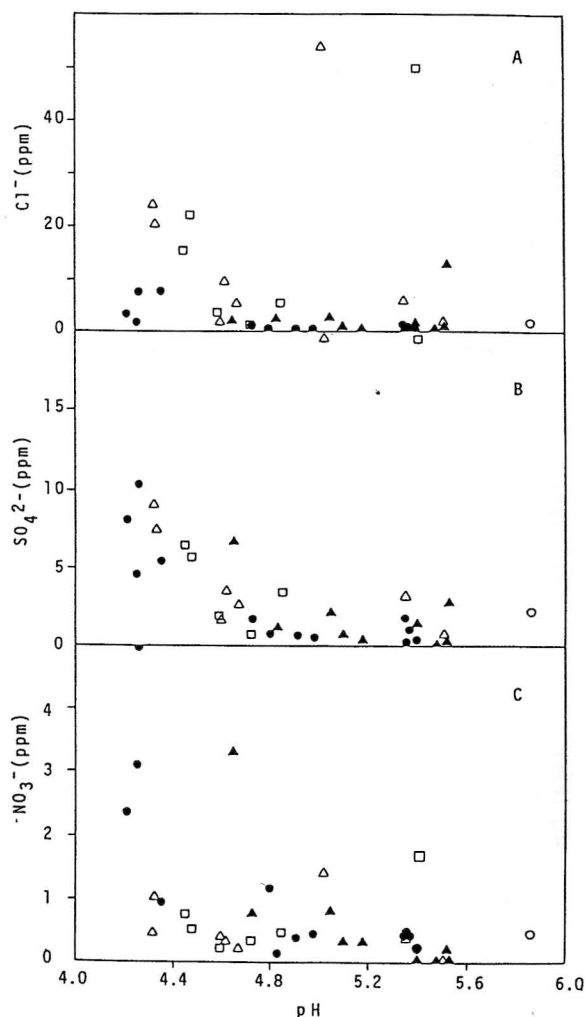
2) 各因子間の関係

降雪、降雨の pH、電気伝導度、各陰イオン濃度は、サンプルによりかなりばらついているが、これらの間にはどのような関係があるのかを解析した。図—2 は pH と各陰イオン濃度との関係を示したものである。降雨だけについてみると、pH と SO_4^{2-} 及び NO_3^- 濃度との

表—1 降雪及び降雨の電気伝導度と各種陰イオン濃度の最高値及び最低値

		サンプル数	最高値	最低値	メジアン
電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	雪	13	115.0	10.0	35.0
	雨	18	83.8	3.5	13.9
Cl^- (ppm)	雪	15	53.80	1.03	5.58
	雨	21	12.76	N. D.	0.88
SO_4^{2-} (ppm)	雪	15	19.50	0.60	3.34
	雨	21	10.21	N. D.	1.10
NO_3^- (ppm)	雪	15	1.70	N. D.	0.43
	雨	21	4.98	N. D.	0.42

N. D. ; Not detected.



図—2. 降雪及び降雨の pH と各陰イオンの濃度との関係。

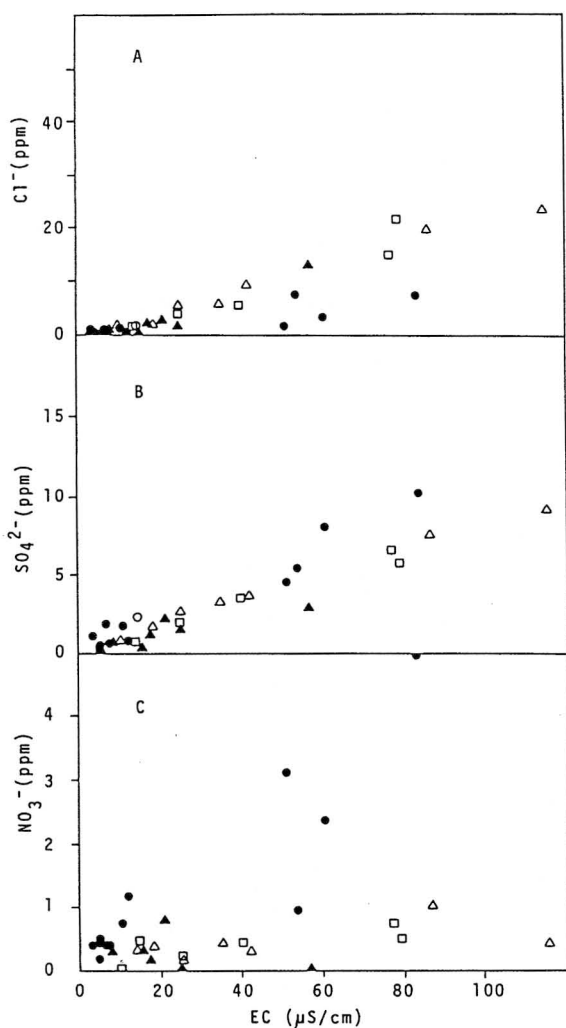
白：降雪，黒：降雨

○：大学構内，△：小荒沢，□：7 ね

A : Cl^- と pH, 相関係数: 全体, $r = -0.101$; 雪のみ, $r = 0.002$; 雨のみ, $r = -0.208$

B : SO_4^{2-} と pH, 相関係数: 全体, $r = -0.275$; 雪のみ, $r = 0.060$; 雨のみ, $r = -0.764$

C : NO_3^- と pH, 相関係数: 全体, $r = -0.491$; 雪のみ, $r = 0.104$; 雨のみ, $r = -0.774$



図—3. 降雪及び降雨の電気伝導度と各陰イオンの濃度との関係。

A: Cl^- と EC, 相関係数: 全体, $r=0.887$;
雪のみ, $r=0.974$; 雨のみ, $r=0.769$

B: SO_4^{2-} と EC, 相関係数: 全体, $r=0.934$; 雪のみ, $r=0.985$; 雨のみ,
 $r=0.919$

C: NO_3^- と EC, 相関係数: 全体, $r=0.422$; 雪のみ, 相関係数: 全体, $r=0.422$; 雪のみ, $r=0.625$; 雨のみ,
 $r=0.744$

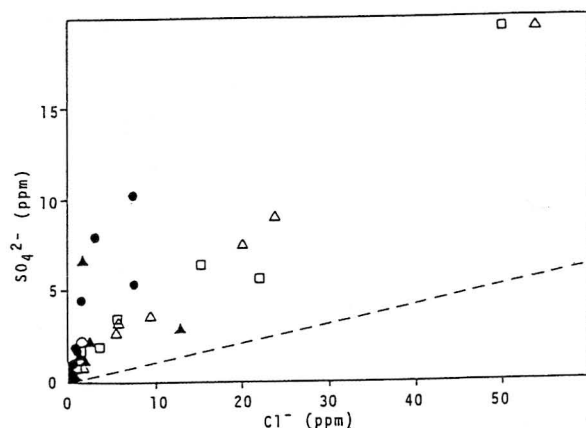
シンボルは図—2 と同じである。

間に負の相関がみられるが, 降雪, 降雨全体としては pH と各陰イオン濃度との間には顕著な関係は認められなかった。

しかし, pH 5.0 以下の酸性度の強いサンプル (降雪降雨ともに10サンプルずつ) だけを取り出してみると, pH と陰イオンとの間に負の相関が認められ, pH と Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 各濃度との相関係数は, 降雨でそれぞれ, $r=-0.697$, -0.848 , -0.714 であり, 降雪ではそれぞれ, $r=-0.824$, -0.819 , -0.591 であった。降雨の場合は SO_4^{2-} が, 降雪の場合は Cl^- 及び SO_4^{2-} が, それぞれの酸性化に大きい役割を果たしていることが推察できる。

図—3 は電気伝導度と各陰イオン濃度との関係を示したものである。電気伝導度は溶存イオン総量を反映しているが, 電気伝導度と Cl^- , SO_4^{2-} 各濃度との間には正の相関があることがわかる。特に降雪だけについてみると, 電気伝導度と Cl^- , SO_4^{2-} 各濃度との相関係数はそれぞれ $r=0.974$, 0.985 であり, 極めて強い相関が認められた。

図—4 ~ 図—6 は, 各陰イオン濃度間関係を示したものである。まず, 降雪, 降雨全体でみると, Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度間の相関係数は $r=0.906$ であり, かなり強い相関が認められた。 Cl^- 濃度に対する SO_4^{2-} 濃

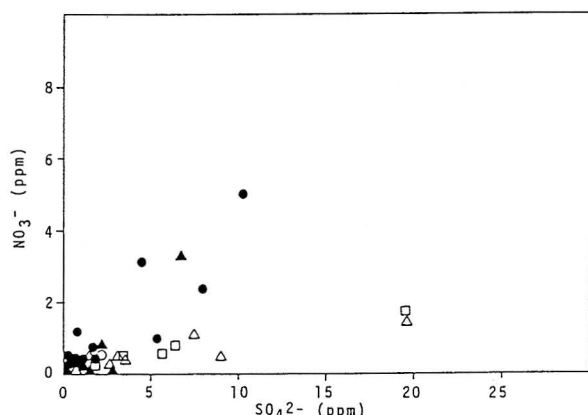


図—4. 降雪及び降雨の Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度との関係。

破線は海水における Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度の関係を表す。

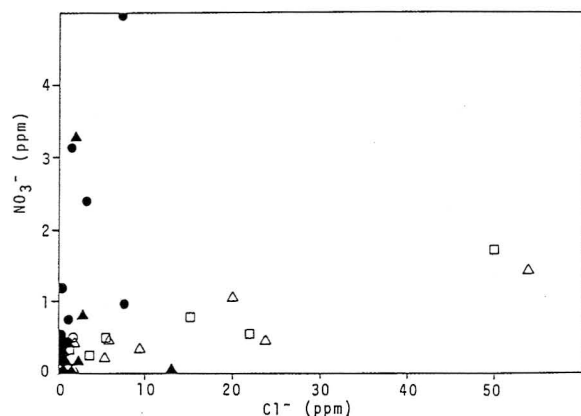
相関係数: 全体, $r=0.906$; 雪のみ, $r=0.988$; 雨のみ, $r=0.542$

シンボルは図—2 と同じである。



図—5. 降雪及び降雨の SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度との関係.

相関係数: 全体, $r=0.517$; 雪のみ, $r=0.920$; 雨のみ, $r=0.882$
シンボルは図—2 と同じである.



図—6. 降雪及び降雨の Cl^- 濃度と NO_3^- との関係.

相関係数: 全体, $r=0.158$; 雪のみ, $r=0.829$; 雨のみ, $r=0.252$
シンボルは図—2 と同じである.

度の比率は, 約0.33であった. また, 降雨は降雪に比べて Cl^- 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の割合が高い傾向があった. NO_3^- 濃度と Cl^- 濃度及び SO_4^{2-} 濃度との相関係数は, それぞれ $r=0.158$, 0.517 であり, NO_3^- 濃度と他の成分との間にはあまり相関が認められなかった.

しかし, 降雪のみについてみると, Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度との間で $r=0.988$, Cl^- 濃度と NO_3^- 濃度との間

で $r=0.892$, SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度との間で $r=0.920$ の相関係数がそれぞれ得られ, これら3種の陰イオン濃度の間には, 互いに高い相関があることが認められた. 一方, 降雨のみでは, SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度との相関は $r=0.882$ と比較的高いものの, Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度との相関は $r=0.542$ であり, Cl^- 濃度と NO_3^- 濃度との相関は $r=0.252$ と低かった. このように, 降雨と降雪とでは, 陰イオン組成において異なった傾向が認められた.

IV. 考 察

今回, 我々が山形県日本海沿岸地域で行った, 降雪, 降雨の pH の測定結果によれば, いわゆる酸性雨に含まれる pH 5.5 以下の雪や雨が, この地域にもかなり高頻度で降っていることが明らかになった. 降水の採取は3地点で行ったが, 今のところ, 採取地点による成分の明確な違いは認められなかった.

降水には, 風による海水の巻き上げ等のため, 特に沿岸部では海水起源の溶質が比較的高濃度で含まれることが知られている. それゆえ, 降水の分析に際しては海水由来のイオンの混入の問題を念頭に置く必要がある. 今回, 酒田市沖合い北西約 20 km の日本海で採取した海水の陰イオン組成を分析したところ, Cl^- , SO_4^{2-} が, それぞれ 21,360 ppm 及び 2,190 ppm 含まれており, その Cl^- 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の比率は, 0.102 であった. この関係は図—4 中に破線で示してある.

Cl^- 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の比が海水中よりも降水中において高いことに関しては, 様々な原因が考察されているが²⁾, 今回の測定では海水中で 0.102, 降水中で 0.33 と, 降水中の Cl^- 濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の割合は海水よりもかなり高く, 海塩起源以外の SO_4^{2-} が降水中に多く含まれていると考えられる. なお, 降水中における Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度との相関は極めて高いので, Cl^- も SO_4^{2-} と同様, 海塩以外の起源のものが含まれている可能性もあると考えられる.

一方, 海塩の混入の問題とも関連して, 降水の化学成分が気象条件との関係で変動することが知られている. 今回の測定では, 陰イオン濃度が, 他の降水に比べ異常に高いものが認められたが, この点は今後気象条件との関連であらためて解析してみる必要がある. また, 降雨と降雪では, 以下の点について違いが認められた. 第1点は, 降雪の方が pH が低い傾向にあることである. 第2点は, 降雨は降雪に比べて, 一般に Cl^- 濃度に対

する SO_4^{2-} 濃度の割合が高く、また全陰イオン中の NO_3^- の占める割合が相対的に高いなど、陰イオン成分組成が質的に異なることである。第3点は、降雪では各陰イオン濃度の間にはいずれも高い相関が認められるのに対し、降雨では Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度との相関は低く、 NO_3^- 濃度と Cl^- 濃度間では相関が認められないことである。

これらの点は、いずれも気象条件との関係が深いものと推察される。今後は降水時の気象状態の詳細な解析を行い、降水成分の変化との関係について詳しく解析する必要があると思われる。

今回は人手に頼る観測体制であったため、原則として降り始めから降り終わりまでの降雨を採取したが、今後は単位時間ごとあるいは単位降水量ごとのように、よりきめ細かな試料採取を行い、1降水の中での成分の変化等も解析する必要があると思われる。

摘 要

本研究では、山形県日本海沿岸地域における酸性物質の湿性降下の実態を把握するため、1988年1月より、合計3地点において降雪と降雨を採取し、その成分を分析した。その結果、採取した降水36例中、pH 5.6 以上のものはわずか1例にすぎず、この地域においても酸性雨、酸性雪が極めて高い頻度で降っていることが明らかになった。全体として、降雪の方が降雨よりも pH が低い傾向が認められ、また、降雨では降雪に比べ、 Cl^-

濃度に対する SO_4^{2-} 濃度の割合が高く、全陰イオン中に占める NO_3^- の割合が相対的に高いなど、両者の間には、陰イオン組成において質的に違いがあることが明らかになった。なお、降水の電気伝導度は Cl^- 及び SO_4^{2-} の各濃度と高い相関を示した。各陰イオンの相関を見ると、降雪では各陰イオン濃度の間にはいずれも高い相関が認められるものの、降雨では Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度間及び NO_3^- 濃度と Cl^- 濃度間の相関は低かった。

謝 辞

試料の採取に当たり御協力頂いた山形大学農学部附属演習林の職員の皆様、海水の採取にご協力頂いた酒田市職員他の皆様、試料の分析等でお世話になった奥村佳子さんに深く感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) 日本気象学会編. 気象研究ノート, 第158号, 酸性雨. (1987).
- 2) 文部省科学研究費「人間環境系」重点領域研究 N 11-01「酸性雨」研究班. 酸性雨が陸域生態系に及ぼす影響の事前評価とそれに基づく対策の検討. 研究資料集 G 010- N 11-01 (1989).
- 3) 山形県環境保健部. 昭和63年度版「山形県環境白書」. pp. 22~23 (1989).
- 4) 半谷高久. 水質調査法. pp. 25~26. 丸善. 東京 (1971).